

⑤ Int. Cl. ⑥日本分類  
G 03 c 5/54 103 H 0  
B 41 c 1/10 116 A 424  
H 05 h 3/00 59 G 4

⑨ 日 本 国 特 許 庁

⑪特 許 出 願 公 告

昭49-2621

# 特 許 公 報

⑫公 告 昭和49年(1974)1月22日

発明の数 1

(全6頁)

1

## ④金属画像形成法

②特 願 昭45-121451

②出 願 昭45(1970)12月29日

⑦發明者 坪井当昌

5

朝霞市大字溝沼105 富士写真  
フィルム株式会社内

同 鎌田鳩彦

10

同所

同 背沼清美

15

同所

⑦出願人 富士写真フィルム株式会社

20

神奈川県足柄上郡南足柄町中沼  
210

⑧代理人 弁理士 深沢敏男

2

すことにより金属像をつくることにある(無電解メツキにより銀像に金属を鍍金することを以下本明細書では「補力」と呼ぶ)。

本発明の他の目的は、プラスチック表面に形成した銀像を「補力」することにより、電気伝導性表面画像をつくることである。

本発明の他の目的は、プラスチック表面に形成した銀像を「補力」することにより、熱伝導性の良好な金属画像をつくることである。先行技術では、米国特許第3033765号明細書、特公昭45-25234号公報、英国特許第1183907号明細書等において、ハロゲン化銀写真乳剤の表面に電気伝導性銀表面画像を形成する方法が説明されているが、これらにおいては特殊な化学試薬を必要としたり、あるいはゼラチンやポリビニルアルコールなどの親水性有機コロイド層中に電気伝導性銀表面画像がつくられているために、親水性有機コロイド層が空気中の水分を吸湿しやすく、べたべたしたり取扱いにくく、また電気伝導性表面画像が傷つきやすかつた。またこれらの電気伝導性表面画像の電気抵抗率は、市販されている印刷回路、プリント基板等に比較して高かつた。

本発明の金属像表面画像形成方法は、先行技術の持つこれらの欠点を解消したものであり、一層低度の電気抵抗率を持つ電気伝導性金属画像、および良好な熱伝導性画像をつくるのを可能にする。この金属像は拡散転写法用核物質を含有した親水性表面部分を有するプラスチックフィルムシートの該親水性表面上に感光性ハロゲン化銀写真乳剤を塗布してなる写真像形成基板に、原画の画像露光を与えたのち、拡散転写法によつて該親水性表面部分に原画の反転銀像を形成させ、ハロゲン化銀写真乳剤層をとり去つたのちさらに無電解メツキをほどこして、反転銀像に「補力」することにより、金属像が形成される。

本明細書において「親水性表面部分」という語は次の3つの内容を示すものとして使用している。

## 図面の簡単な説明

第1図は本発明に用いられる写真像形成基板の断面図であり、第2図はこの基板を露光状態を示す。第3図は拡散転写現像液で処理後の写真像形成基板、第4図は無電解メツキ処理後の写真像形成基板である。

## 発明の詳細な説明

本発明は写真像形成基板の製造法に関するもので、詳しくはプラスチックの表面部分に生成した銀像に応じて無電解メツキをほどこして、金属像を生成する方法に関する。

プラスチックフィルムの表面部分に写真的に銀像を生成する方法については発表されており、本発明者達はさらに研究の結果、親水性表面部分を有するプラスチックの親水性表面部分に生成した銀像に上無電解メツキをほどこすことが出来ることを見出した。また、親油性表面を有するプラスチックにも銀像を生成出来て、これに無電解メツキをほどこすことが出来ることを見出した。

本発明の目的はプラスチックの表面部分に写真的に銀画像を作り、これに無電解メツキをほどこ

(1)：本来親油性を持つプラスチックフィルムの表面部分のみを、化学試薬、放電加工、火焰処理などにより親水化したもの。（例1-a）：セルロース有機酸エステル（酢酸セルロース、プロピオノン酸セルロース、酪酸セルロース、酢酸プロピオノン酸セルロース、酢酸酪酸セルロース）のシートをアルカリを含む水溶性や、アルカリを含む水と有機溶媒あるいはアルカリ有機溶媒等により処理して、本来親油的である。

セルローズ有機酸エステルシートの表面のみを親水化したもの。この場合、該シートの厚さ方向の親水化の程度は均一でなし、親水性は表面より内部に行くに従つて連続的に低下する。

（例1-b）：ポリエチレンテレフタレートフィルムの表面を火焰処理により親水化したもの。

（例1-c）：ポリエチレンフィルムをコロナ放電し、その表面部分を親水化したもの。

(2)：親油性プラスチックフィルムの表面に親水性バインダーを塗布したもの。

（例2-a）：三酢酸セルロースにゼラチンあるいはポリビニルアルコールを塗布したもの。

（例2-b）：ポリエステルフィルムに塩化ビニル-酢酸ビニル共重合体を塗布し、その上にカゼインなどを塗布したもの。

(3)：親水性プラスチックフィルム。例、ポリビニルアルコールのフィルム。

これらの親水性表面部分には拡散転写核を含有させる。拡散転写核としては、拡散転写法に於いて通常用いられる。公知のもので例えばコロイド銀の如きコロイド状重金属あるいは硫化銀、硫化ニッケル、硫化カドニウム、硫化亜鉛の如き硫黄化合物あるいはセレン化銀、セレン化ニッケルなどのセレン化合物である。拡散転写核は、親水性表面を生成させたのち含有させても、あるいはシートの製膜工程に於いて予め核物質を含有させておき、これに親水化処理してもよい。またゼラチン、ゼラチン誘導体、ポリビニルアルコール、カゼイン、カルボキシメチセルロース、アルギン酸の如き親水性バインダーを塗布したのち、その親水性表面部分に拡散転写核を含有させてもよいし、又上記の如き親水性バインダーに拡散転写核を混入したのちに、親油性プラスチックフィルムの表面に塗布してもよい。

本発明の実施の一態様を図面を参照しながら説

明する。

第1図は本発明に用いられる写真像形成基板の断面図であり親油性プラスチックシート（例えば有機酸セルロースシート）、1は拡散転写法用核物質2を含有する親水性表面部分4を有しており、その上に感光性ハロゲン化銀写真乳剤層3が塗布されている。

この写真像形成基板を原画を通して露光した状態を示すのが第2図である。乳剤層3において、

3Aは露光された部分、即ち原画の非画線部に相当する部分を、3Bは露光されなかつた部分、即ち原画の画像部に相当する部分を示す。原画としてはラインのほか、網点階調の原画でもよく、また連続階調の原画からスクリーンを用いて直接露光することも出来る。露光は密着でも引伸しでもよい。露光された写真像形成基板は次に拡散転写現像処理をする。現像液は通常の拡散転写法において用いられるもので、現像主薬と共にハロゲン化銀の溶剤を含んでいる。ハロゲン化銀溶剤としては例えばチオサルフェート化合物、チオンアネート化合物、亜硫酸ナトリウムなどである。第3図は拡散転写現像液で処理した後の写真像形成基板を示す。乳剤層の露光部3Aに銀像が形成されている。これは原画に関してネガ像である。他方親水性表面部分4にも銀像1Bが形成されている。

これは現像液中に含まれるハロゲン化銀の溶剤により非露光部3Bからハロゲン化銀の錯塩が拡散転写法用拡物質2を含有する親水性表面部分4に拡散し、核物質2のところで現像薬により金属銀1Bに還元されたものであり、原画に関してポジ像である。現像された写真基板材料は温湯で処理して乳剤層3を取り去る。

第4図は、乳剤層3を取り去つたのち無電解メッキ処理をほどこした後の写真像形成基板の状態である。親水性表面4部分につくられた銀像1Bのまわりに、無電解メッキ処理により金属像5が補力されている。

本発明で使用されるハロゲン化銀乳剤層の有機コロイドはゼラチンあるいはゼラチンの代りに他の天然または人工コロイド状結合剤でもよい。このような結合剤には水透過性または水溶性ポリビニルアルコールおよびその誘導体例えは部分的に加水分解されたポリ酢酸ビニル、ポリビニルエーテルおよび多数のグラフト基、 $-CH_2CHOH-$

を含有するアセタールまたは酢酸ビニルと例えれば無水マレイン酸、アクリル酸エチルまたはメタクリル酸エチルおよびステレンのような不飽和付加重合性化合物とのインターポリマーを含む。最後に述べた型の適当なコロイドは米国特許第2276322号、同第2276323号および同第2347811号明細書に説明されている。有用なポリビニルアセタールにはポリビニルアセタールアルデヒドアセタール、ポリビニルブチルブチルアルデヒドアセタールおよびポリビニルナトリウムオースルホベンズアルデヒドアセタールを含む。他の有用なコロイド状結合剤には米国特許第2455918号によるポリ-n-ビニルラクタム、米国特許第2833050号に記載のN-アクリルアミドアルキルペタインの共重合体、セルロースエーテルおよびエステル、コロイド状アルブミン、ゼインならびにポリアクリルアミドが含まれる。

同様に、ハロゲン化銀乳剤は塩化銀、臭化銀および沃化銀またはこれらの混合物を含有し更にまた光学増感剤、化学増感剤、かぶり安定化化合物、乳剤硬化剤、可塑化化合物、湿潤剤、調色剤およびつや消し剤を含有する周知の乳剤からも選択しえる。

また解像力を高め、ハレーションを防ぐために、アンチハレーション層を支持体の裏面に塗設することが出来る。

上述の如く製造された金属像は、電気伝導性表面画像であり、また熱伝導性表面画像でもあります。第3図において形成された銀像も電気伝導性をもつこともありうるが、「補力」されて生成した金属像に比較して電気伝導性は悪く、銀表面は傷つきやすいが、「補力」されて生成した金属像は無電解メッキ処理の条件により電気伝導性をコントロールすることが出来、その金属像は傷つきにくい。

無電解メッキは別名化学メッキといわれ、ニッケル、銅、クロム、コバルト錫などいずれの金属でも本発明の銀画像を補力しうる。先行技術の米国特許第3033765号明細書、特公昭45-25234号公報、英国特許第1183907号明細書等によつてつくられた銀像や、あるいは特公昭45-29876号公報に述べられた重層拡散転写フィルムにつくられた銀像には、無電解メッキにより金属像を「補力」していく、「補力」

したときに地汚れがおこるとか、「補力」が弱いなどの短所がある。

無電解メッキの方法としては、呂戊辰著「防蝕メッキと化学メッキ」日刊工業新聞社(昭和36年出版)、あるいはE. B. Saubester著「Electroless copper plating, American Electroplaters' Society, 46巻, 264頁-276頁,(1959年)などに代表的に示されている常法を用いることが出来る。無電解メッキ処理のごとく一般的な方式を次に示す。第3図において示したように、金属銀画像1Bをもつシートをホルマリン水溶液に浸し、さらに貴金属の水溶液(例えば塩化パラジウム2%, PH 2.0)に浸漬して活性化のち、例えば銅の無電解メッキ主液に浸すと、金属銀画像に応じて、金属銅が銀像上に鍍金される。この工程中でホルマリン水溶液に浸す処理は必ずしも必要でないがこの処理によつて最終的に生成する金属像となり鮮鋭にすることが出来る。また第3図において生成した金属像が連続的につながつている場合は無電解メッキに替つて電解メッキをすることも可能である。

本発明による金属画像は多くの利点を有している。これらの利点には次のものがある。(1)金属画像領域での高電気伝導率および良熱伝導率、(2)非金属画像領域(バッグランド)での高い電気抵抗率、(3)露光が極めて早く、ひきつづく処理も容易で迅速性、(4)金属画像領域が極めて狭い回路においても傷になり回路が遮断されにくく。

本発明は、電気回路板をつくるのに使用可能であり、また回路板デザインの電気回路の校正をするのに用いることが出来る。

また良好な親水性表面を用いて、そこに金属像を生成させるときは、印刷用の基板としても使用しうる。

さらに、熱の不良導体であるプラスチックの表面に金属像をつくるときは、熱印刷や、熱複写の基板として使用しうる。

このように本発明は多くの工業的な用途を持ち、また上述の如き多くの利点を有し、生成した金属像は極めて鮮鋭であり、高い電気伝導性と良好な熱伝導性を持つのが特徴である。

次に実施例により本発明を更に詳しく説明する。

## 実施例 1

厚さ 135 μ の三酢酸セルローズのフィルムを水酸化ナトリウムの 1 規定溶液に 50 °C で 15 分間浸し表面を加水分解して親水性表面部分をつくる。次に硫化ナトリウムの 0.1 モル水溶液に 25 °C で 15 分間浸す。スクイーズして表面の液を除いてから塩化ニッケルの 0.1 モル水溶液に 25 °C で 3 分間浸し、水洗、乾燥する。これにより親水性表面部分に拡散転写用核物質として硫化ニッケルを含有するシート材料が得られる。このシート材料に、1 Kg 当り銀 1 モルを含む塩臭化銀乳剤(70% 塩化銀)を 3 μ の厚さに塗布する。ポジの原画を通して露光し、次の組成の現像液により 25 °C で 30 秒間現像する。

P-メチルアミノフェノール硫酸塩	5 g
無水亜硫酸ナトリウム	6.5 g
ハイドロキノン	1.5 g
無水チオ硫酸ナトリウム	1.5 g
水酸化ナトリウム	2.0 g

水を加えて 1 ℥ 40 °C の温湯中に浸して乳剤層を除去する。この段階では原画のポジ像が生成されている。これを 1.5% ホルマリン水溶液に 4 分間浸し、さらに水引をして pH を 2.0 に調整した 0.8% 塩化バラジウム水溶液に 60 秒間浸し、つづいて銅の無電解メッキ浴に 1 分間つけた。原画のパターンに応じて美麗な銅メッキが形成された。その電気伝導率は 0.2 Ω / square 以下であつた。Ω / square は抵抗線の巾の 100 倍の長さの抵抗線の抵抗値(Ω)の 1 / 100 の値である。

## 実施例 2

厚さ 135 μ の三酢酸セルローズのフィルムを 20 °C で 3 分間次の組成の液に浸す。

水酸化ナトリウム	5.0 g
エチルアルコール	500 ml
水	500 ml

次に硫化ナトリウムの 0.1 モル水溶液に 25 °C で 25 分間浸す。スクイーズして表面の液を除いてから硝酸銀の 0.1 モル水溶液に 25 °C で 3 分間浸し、水洗、乾燥する。これにより親水性表面部分に硫化銀の核を含有するシート材料が得られる。

このシート材料に、1 Kg 当り銀 1.2 モルを含む塩臭化銀乳剤を 4 μ の厚さに塗布する。電気回路のポジのパターンの原画を、製版カメラで反射光

により絞 1.6.8 秒で露光し、次の組成の現像液で 20 °C 、 20 秒間現像する。

1-フェニル-3-ピラゾリトノ	2.0 g
無水亜硫酸ナトリウム	7.0 g
ハイドロキノン	1.8 g
無水チオ硫酸ナトリウム	1.5 g
亜化カリウム	1.5 g
水酸化ナトリウム	1.0 g
水を加えて	1 ℥

40 °C の温湯をジエットで吸きつけて乳剤層を除去すると、ポジの原画に応じて銀像が生成した。

このようにして作られたポジの銀像による電気回路を、PH 1.5 に調整した塩化バラジウム水溶液(塩化バラジウム含量 3.5%) に 40 秒間浸し、

15 さらに銅の無電解メッキ液(商品名トップ-メタレート浴、奥野製薬製)に 3 分間浸して、銅を銀像上に無電解メッキした。本法による電気回路の伝導率は 0.1 Ω / square 以下であつた。

## 実施例 3

10 20 100 g / m² の重さの紙に 30 g / m² のポリエチレンをラミネートし、この紙の面に酢酸カルボニル(イーストマンコダック社製 161-40) の 35 μ のフィルムをラミネートし、紙をサンドイッチした 3 層構造のシート材料を得た。

25 このシート材料を 50 g の水酸化ナトリウムをメチルアルコール 500 ml に溶解した。

この溶液に 35 °C で 2 分間浸し、セルロースの表面を加水分解して親水化した。

硝酸銀 10 g を水 500 ml に溶かし、これに 0.5 30 規定の水酸化ナトリウム 500 ml を加え、生じた酸化銀の沈殿が溶けるまでさらにアンモニア水を加えたものに親水化したシート材料を 2 分間浸し、次いで 3.7% ホルマリン水溶液に 30 秒間浸したものとをスクイーズして乾燥した。これにより、親水性表面部分のとくに表面に近い部分に拡散転写用核物質としてコロイド銀を含有するシート材料が得られる。

35 ポジの原画を通して、露光し実施例 1 の組成の現像液により 25 °C で 30 秒間現像した。50 °C の温湯中に浸して乳剤層を除去すると、ポジの原画に応じて銀像が生成した。これに実施例 1 の如き無電解メッキ処理により銅像を補力した。このようにして作られたシートは、銅像が親水部、セルロースの表面部分が親水部であり、平版オフセ

9

シート印刷版として使用出来る。市販の湿し水、イソキを用いて、1万枚以上の良質な印刷物を安定して得ることが出来る。

## 実施例 4

ポリエチレンテレフタレートフィルム（厚さ 135 μ）を、プロパンガスと空気よりつくられた火炎ジエット内を通して表面を親水性にし、これを硫化ナトリウムの0.2モル水溶液に40℃で10分間浸し、スクイーズして表面の液を除き、ついで塩化ニッケルの0.1モル水溶液に25℃で3分間浸し、水洗、乾燥する。この操作により硫化ニッケルを含んだポリエチレンテレフタレートフィルムが得られる。このシート材料に1Kg当り銀1.3モルを含む沃臭化銀乳剤（1.5%沃化銀）を3μの厚さに塗布する。ポジの原画を通して露光し、次の組成の現像液により25℃で45秒間現像する。

P-メチルアミノフェノール硫酸塩	5 g
無水亜硫酸ナトリウム	70 g
ハイドロキノン	15 g
無水チオ硫酸ナトリウム	18 g
水酸化ナトリウム	20 g
水を加えて	1 l

45℃の温湯中に浸して乳剤層を除去する。

ついで、ホルマリン水溶液（25%）に25℃で5分 25  
し、3%塩化パラジウム水溶液に30秒  
浸し、さらに銅の無電解メツキ液に3分間浸して、  
銅の像を補力した。

本法の如くつくつたシート上の銅像のパターンを、感熱複写紙と重ね、ポリエチレンテレフタレートフィルム側より赤外線の強い光束を一様に照射すると、金属像のパターンに応じて、感熱複写紙の上に複製パターンが生成した。

## 実施例 5

ポリエチレンテレフタレートフィルム（厚さ 135 μ）の支持体に固形分48重量%の塩化ビ

10

ニル-酢酸ビニル共重合体樹脂を含有しあつこの塩化-酢酸ビニルの1重量部に対し2.65重量部のTiO<sub>2</sub>という比で二酸化チタン顔料を含有する液が0.2グラム/平方デシメートルの乾燥重量で被覆された。メチルエチルケトン溶剤中のこの顔料添加の溶液をポリエステル基質へ塗布し150Fで5分間乾燥した。

この上に下記の処方の微粉碎したコロイドシリカおよびコロイド銀を1μの厚さに塗設した。

## 成 分

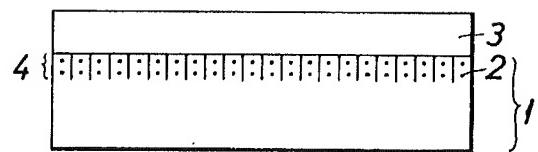
固形分 30 重量% のコロイダルシリカ	
水性分散体	800 g
第二級硫酸エステルアニオン界面活性剤	4 g
カゼイン（20%）中に分散したコロイド銀（10重量%）の水溶液	30 g
さらに塩臭化銀写真乳剤（塩化銀70%）をシリカ層上に塗設した。	

この写真像形成基板に、ポジの原画を反射光により製版カメラで絞り16f、6秒間露出し、これを実施例1に述べた拡散転写現像液で25℃で30秒処理した。次いで、写真乳剤層を45℃の温湯でとり去り、実施例1で述べた無電解メツキ処理により金属像を銀像上に補力した。生成した金属像は良好な電気伝導性を示し、その電気伝導率は1.5Ω/square以下であった。

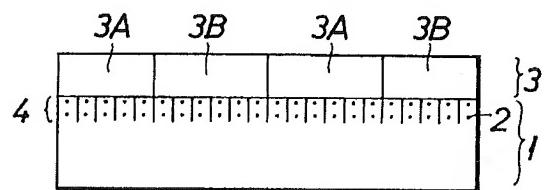
## ⑤許特請求の範囲

1 拡散転写法用核物質を含有した表面部分を有するプラスチックの該表面上に感光性ハロゲン化銀写真乳剤を設けた感光性材料に、オリジナルの画像露光を与えたのち、拡散転写現像法により該表面上にオリジナルの反射銀像を形成させ、該銀像の存在する部分を無電解メツキ処理することにより金属像を補力することを特徴とする金属像形

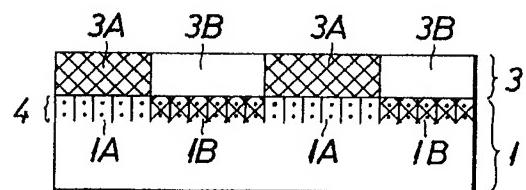
第1図



第2図



第3図



第4図

